

オキソ中心ルテニウム三核クラスター架橋多量体の電気化学的挙動

著者	濱口 智彦
号	47
学位授与番号	1207
URL	http://hdl.handle.net/10097/39177

氏名・(本籍)	はま ぐち とも ひこ 濱 口 智 彦
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理第1207号
学位授与年月日	平成16年3月3日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
研究科, 専攻	平成10年3月25日 東北大学大学院理学研究科(博士課程前期2年の課程) 化学専攻修了
学位論文題目	オキソ中心ルテニウム三核クラスター架橋多量体の電気化学的挙動
論文審査委員	(主査) 教授 伊藤 翼 教授 工藤 博司, 寺前 紀夫, 飛田 博実

論文目次

第一章	序論
第二章	多段階多電子酸化還元能を有する錯体の創製
第三章	ルテニウム三核クラスター架橋多量体を電子供与基とした新規多電子還元触媒の開発
第四章	ルテニウム三核クラスター架橋二量体におけるクラスター骨格間混合原子価状態
第五章	結語

論文内容要旨

第一章 序論

近年, 比較的大きな分子の合理的合成が可能となりその分子サイズもナノスケールに達するようになった。一方, 分子デバイスに関する研究も盛んに行われるようになり, その構築素子となるナノサイズ分子の設計・構築にも多くの研究者の興味が行われている。有用な分子機能, あるいは学術的に興味深い分子機能をもつナノ構造分子の創成は, 現代化学における重要なテーマの一つである。遷移金属イオンは, さまざまな酸化状態をとり得ること, スピンをもつこと, 可視光吸収性をもつこと, 化学結合に柔軟性があることなど特徴的な性質をもち, 遷移金属イオンを集積させたナノサイズの錯体には, 磁気化学的, 分光学的, また, 酸化還元特性に関連した有用な分子機能の発現が期待できる。

本研究では, 遷移金属イオン集積体をもつ酸化還元特性に着目し, 特異な性質を発現する錯体の合成を行い, 主として電気化学的な立場から化学的特性の解明を目指した。この目的のため, オキソアセタト架橋ルテニウム三核クラスターを基本ユニットとする遷移金属イオン集積体を研究対象とした。このルテニウム三核クラスターは一分子で三ないし四段階の可逆な一電子酸化還元挙動を示すこと, またその酸化還元電位がターミナル配位子の電子供与性により著しく影響を受けることなど興味深い性質を示す化合物である。このクラスターのターミナル位に架橋配位子を配位させることにより三核クラスターユニットを連結させた多量体の創成が可能であり, その多量体には多彩な酸化還元挙動や新規な混合原子価状態の発現

が期待される。また、ポルフィリンとルテニウム三核クラスターを組み合わせた錯体を合成することにより、それぞれがもつ特徴的な分子機能を兼ね備えた多重の機能をもつ物質系の創成が期待できる。本研究はこのような観点から以下に述べる研究を行ったものである。

第二章 多段階多電子酸化還元能を有する錯体の創製

本章の研究では、配位環境の異なるルテニウム三核クラスターユニットをピラジンで架橋した多量体を分子設計し、できるだけ多数の可逆な一電子酸化還元波を異なる電位で発現するような多段階/多電子酸化還元系の創成をめざした。各クラスターユニットの酸化還元電位を支配するターミナル位の配位子を適切に選択し、還元状態で顕著に発現する隣接ユニット間の電子的相互作用による酸化還元波の分裂の程度を考慮し、更には各ユニットを適切な順番で配列させることにより目標とする性質をもつ化合物の合成に成功した。本章で新規に合成したこの四量体では14段階15電子の酸化還元挙動(図1)が発現している。これらの酸化還元波は、多量体内の各ユニットのルテニウムの形式酸化数が(IV,III,III)価から(II,II,II)価まで変化する過程が、各ユニットで異なる電位で発現することに由来している。

第三章 ルテニウム三核クラスター架橋多量体を電子供与基とした新規多電子還元触媒の開発

本研究において、一段階多電子酸化還元挙動を示すルテニウム三核クラスター多量体を種々の触媒機能をもつことが知られているポルフィリン錯体に結合させ、これを電極上に被覆した多電子移動電解触媒系の設計、開発を行った。ルテニウム三核クラスター多量体として、単量体、4,4'-ビピリジンにより架橋した三、および七量体を用い、電子供給数(ルテニウム三核クラスター数)を変化させ触媒作用がどのように影響されるかを調べることを目的とした。反応系として、酸素の還元反応を用いた。酸素の還元反応には、二電子を受けて過酸化水素へ還元される反応と四電子を受けて水へ還元される反応の二種類がある。四電子還元反応は生体呼吸模倣や燃料電池への展開など多方面で応用が期待されるが、活性化エネルギーが大きいために発現させるのは難しく、効率的に反応を起こすには高度に設計された触媒を必要とする。

上記の種々の錯体をグラッシーカーボン上に被膜した電極を作成し、水中の溶存酸素を電解還元することにより触媒活性を評価した。回転リング電極、回転リングディスク電極を用いた測定・解析により、酸素の電解還元反応が主に四電子還元反応で起きていること、単量体を連結した錯体に比べ三、および七量体を連結した錯体では効率が大きく向上することが明らかになった(図2)。触媒活性部位と電子供給部位を結合させ構築した本研究のシステムが多電子移動触媒として機能することが明らかとなったが、詳細な解析結果は、活性部位であるコバルトポルフィリン部分への電子移動が隣接する他のルテニウム三核クラスター多量体からも部分的に起っていることを示している。本研究で用いた被覆電極による方法では触媒能の正確な評価に限界があり、今後均一系での研究が望まれる。

第四章 ルテニウム三核クラスター架橋二量体におけるクラスター骨格間混合原子価状態

ルテニウム三核クラスターの架橋二量体は一電子還元状態において、クラスター骨格間の混合原子価状態を発現する。本研究では、ターミナル配位子(L)として4-ジメチルアミノピリジン、ピリジン、4-シアノピリジンを、架橋配位子(BL)としてピラジン、4,4'-ビピリジン、2,7-ジアザピレンを用い、これらの組み合わせによって一般式 $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CO})(\text{L})\}_2(\text{BL})]$ で表される7種の二量体を合成し、その一電子還元体について電気化学的および各種分光学的測定を行い、クラスター骨格間混合原子価状態について詳細な研究を行った。その結果、次に示す新しい興味深い知見が得られた。

- 1) 混合原子価状態の安定化は、三核クラスターユニットの最高被占有準位に存在するルテニウム4d π 電子が架橋配位子の π^* 軌道を経由して両ユニット間に非局在化することによる。

- 2) 非局在化の程度は、架橋距離の短いピラジン系が4,4'-ビピリジンやジアザピレン系よりも大きい。
- 3) 同一架橋系では、Lの pK_a が大きいほど骨格間の非局在化の程度が高く、これはクラスターユニットの最高被占有準位と架橋配位子の π^* レベルが接近することによる。
- 4) ピラジン架橋系について原子価間遷移から見積もられた混合原子価状態の電子的カップリングパラメータ H_{AB} は1300~2200 cm^{-1} とかなり大きく、Lの pK_a が大きいほど大きくなっている。
- 5) 本研究において世界で初めて分子内電子移動に基づくカルボニル配位子のカルボニル伸縮振動のコアレスセンス現象が観測された(図3)。その吸収線形解析から、 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ オーダーの分子内電子移動速度定数の決定に成功した。

第五章 結語

本研究では多段階酸化還元挙動を示すオキソアセタト架橋ルテニウム三核クラスターを一つの構築ユニットとした機能性多核金属錯体について電気化学的側面に焦点をあて、可逆な多段階の酸化還元挙動を示す錯体の構築、多電子移動触媒の電子供給部位への応用、三核クラスター間の電子移動速度の決定など、ルテニウム三核クラスター多量体の多電子移動系としての機能発現及びその展開に関する基礎的な研究を行った。その結果、骨格間の電子移動が非常に速く多電子移動系として十分に応用可能であり、また、各ユニットの電位制御が行えることや架橋配位子により容易に連結が可能なことなどから、ルテニウム三核クラスター多量体は機能性ナノ分子を創製する上で有用な構築素子となることが明らかになった。

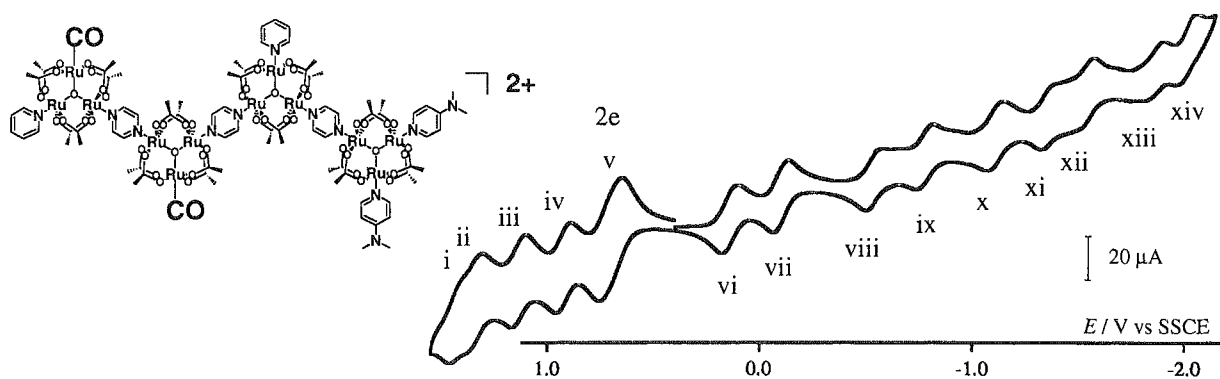


図1 14段階15電子酸化還元挙動を示す四量体とそのサイクリックボルタモグラム

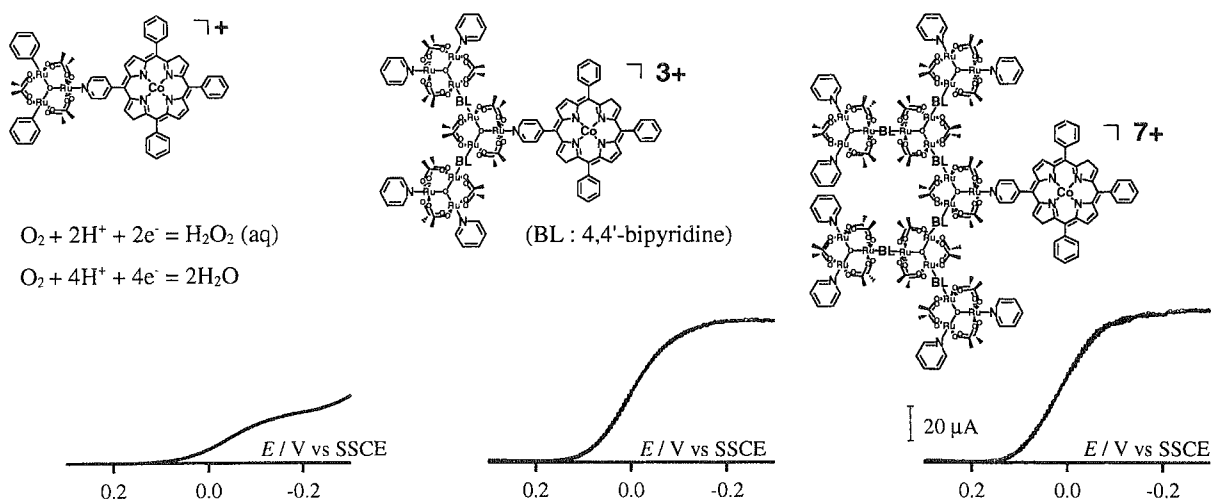


図2 多電子移動触媒機能の発現：被覆回転ディスク電極による酸素の電解還元触媒挙動

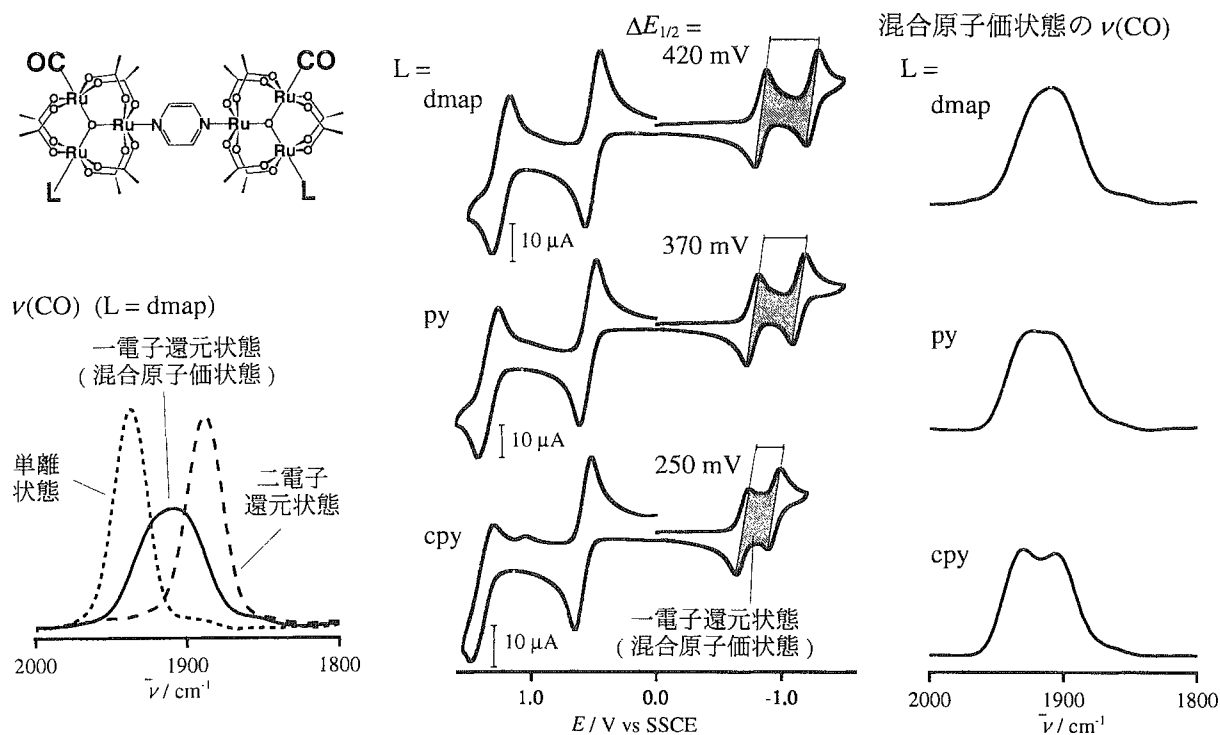


図3 骨格間混合原子価状態を発現する二量体と、その赤外吸収スペクトル及びサイクリックボルタモグラム

論文審査の結果の要旨

遷移金属イオンを集積させた集積型金属錯体には、磁気化学的、分光学的、酸化還元特性に関連した有用な分子機能の発現が期待できる。本研究は、遷移金属イオン集積体をもつ酸化還元機能に着目し、特異な性質を発現する集積型金属錯体の合成を行い、主として電気化学的な立場から新しい化学特性について研究を行ったものである。この目的のため、オキソ中心ルテニウム三核クラスターを基本ユニットとする遷移金属イオン集積体を研究対象としてとりあげ、以下に述べる新しい知見を得た。

- 1) 配位環境の異なるルテニウム三核クラスターユニットをピラジンで架橋した多量体を設計し、できるだけ多数の可逆な一電子酸化還元波を異なった電位で発現するような多段階／多電子移動系の創成をめざした。クラスターユニットの酸化還元電位を支配するターミナル配位子の選択、隣接ユニット間の相互作用による酸化還元電位の変化を考慮し、更に、各ユニットを適切な順番で配列させることにより可逆な 14 段階 15 電子酸化還元能を有する錯体を創成した。
- 2) 一段階多電子酸化還元挙動を示すルテニウム三核クラスター単量体、三量体、七量体をコバルトポルフィリン錯体に結合させ、これをグラッシーカーボン電極上に被覆した多電子移動電解触媒系を作成し、水中の溶存酸素を電解還元することにより触媒活性を評価した。主に四電子還元反応が起きていること、三量体や七量体を連結した系では単量体系に比べて効率が高いことを明らかにし、目的とした多電子還元触媒機能を発現させることに成功した。
- 3) 一般式が $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CO})(\text{L})\}_n(\text{BL})]$ (BL = ピラジンなどの架橋配位子, L = ピリジン誘導体) で表される七種の化合物を合成し、その一電子還元により発現するクラスター骨格間混合原子価状態について、赤外スペクトル、原子価間電荷移動スペクトルの測定、電気化学的挙動など詳細な研究を行った。その結果、ピラジン架橋混合原子価系において、世界で初めて分子内電子移動に基づくカルボニル配位子の CO 伸縮振動のコアレッセンス現象を観測し、その吸収線形解析から $10^{11} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ オーダーの分子内電子移動速度定数の決定に成功するなど、「混合原子価の化学」における極めて高度な種々の新しい知見を得た。

本論文は著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、濱口智彦提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。